



⑪ 1.530.676

BREVET D'INVENTION

- ②① N° du procès verbal de dépôt 166.085 - Paris.
②② Date de dépôt 13 septembre 1968, à 14 h 2 mn.
Date de l'arrêt de délivrance 28 juillet 1969.
④⑥ Date de publication de l'abrégé descriptif au
Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle. 5 septembre 1969 (n° 36).
⑤① Classification internationale C 07 c.

⑤④ Procédé de raffinage du 4,4'-dihydroxy-diphényl propane.

⑦② Invention :

⑦① Déposant : Société dite : HONSHU CHEMICAL INDUSTRY CO., LIMITED, résidant au Japon.

Mandataire : Cabinet Lavoix.

③① Priorité conventionnelle :

③② ③③ ③①

La présente invention concerne un procédé de raffinage du 4,4'-dihydroxy-diphényl propane, et, plus particulièrement, un procédé de préparation d'un 4,4'-dihydroxy-diphényl propane extrêmement pur qui ne contient absolument pas d'isomères ou d'autres impuretés.

5 On connaît plusieurs procédés de fabrication du 4,4'-dihydroxy-diphényl propane. Cependant, les produits obtenus par ces procédés connus contiennent invariablement une petite quantité d'isomères ou d'autres impuretés qui, lorsqu'on utilise ces produits comme matières premières dans la fabrication de résines telles que les résines de poly-
10 carbonate et les résines époxy, entraînent une dispersion des degrés de vitesse de polymérisation, et aussi la coloration des résines. Par conséquent, l'emploi du 4,4'-dihydroxy-diphényl propane connu comme matière première pour ces résines n'était pas toujours satisfaisant du point de vue de la qualité des produits finalement obtenus.

15 L'invention résout ces problèmes, puisque les impuretés contenues dans les 4,4'-dihydroxy-diphényl propanes obtenus suivant les procédés de fabrication antérieurs peuvent être complètement enlevées par un processus très simple, et, on obtient très facilement un 4,4'-dihydroxy-diphényl propane extrêmement pur. Les résines qui sont fabriquées à
20 partir de ce 4,4'-dihydroxy-diphényl propane très pur ont un degré de polymérisation homogène, de plus, sont incolores.

Suivant l'invention, le procédé de préparation de 4,4'-dihydroxy-diphényl propane extrêmement pur, qui ne contient ni isomère, ni autre impureté est remarquable notamment en ce qu'on soumet
25 un 4,4'-dihydroxy-diphényl propane préparé de la manière connue, et contenant une petite quantité d'isomères ou d'autres impuretés, à des lavages répétés à l'eau pure maintenue à une température comprise entre 100°C et 105°C, tout en agitant le mélange de ce 4,4'-dihydroxy-diphényl propane et de cette eau pure, on enlève la couche
30 d'eau qui surnage au-dessus de la couche huileuse de 4,4'-dihydroxy-diphényl propane par décantation à la fin de chaque lavage ; on refroidit au cours du stade de lavage final, le mélange chauffé d'eau et du 4,4'-dihydroxy-diphényl propane tout en agitant de manière que l'eau et le 4,4'-dihydroxy-diphényl propane soient mélangés ensemble,
35 pour ainsi cristalliser du 4,4'-dihydroxy-diphényl propane raffiné et on sépare les cristaux.

L'invention permet d'obtenir un 4,4'-dihydroxy-diphényl propane ne contenant aucune des impuretés dont on a parlé ci-dessus, par un procédé simplifié. Par conséquent, les résines qui sont fabriquées
40 par l'emploi de ce 4,4'-dihydroxy-diphényl propane très raffiné auront un degré de polymérisation homogène et seront obtenues sous la forme de produits incolores. Ce 4,4'-dihydroxy-diphényl ainsi obtenu peut être utilisé tel quel pour l'obtention de résines, ce qui n'est pas possible avec les procédés de préparation connus.

45 On décrira ci-dessous l'invention en détail en se référant à un

mode de réalisation préféré, qui est donné ici à titre d'exemple non limitatif.

Le bisphénol A industriel, obtenu suivant les procédés classiques, contient invariablement une petite quantité d'isomères ou d'autres impuretés. Ces impuretés sont une cause importante de la dispersion des degrés de polymérisation et du développement de la couleur des résines, telles que les résines de polycarbonate et les résines époxy, qui étaient préparées à partir de ce bisphénol A industriel. Suivant l'invention, on enlève toutes ces impuretés du bisphénol A par un procédé simplifié et facile à mettre en œuvre dans l'industrie, par l'emploi d'eau pure et sans utiliser aucun solvant organique spécial, ni opération compliquée particulière.

Le bisphénol A, synthétisé suivant les procédés connus, a un point de solidification qui est compris entre 154°C et 156°C. Suivant l'invention, ce bisphénol A est lavé avec de l'eau pure tout en maintenant le mélange résultant de ce bisphénol A et d'eau pure à une température comprise entre 100°C et 105°C. Le mélange de ce bisphénol A et de cette eau pure peut être maintenu dans ces limites de 100°C à 105°C de manière désirée, par exemple en mélangeant d'abord ces deux corps ensemble et ensuite en chauffant le mélange obtenu à la température désirée, déterminée à l'avance, dans ces limites, ou en introduisant le bisphénol A dans l'eau pure qui a déjà été chauffée. Dans tous les cas, l'eau pure est utilisée en une quantité qui est généralement 2 à 4 fois celle du bisphénol utilisé. Quand on le soumet à une température comprise entre 100°C et 105°C, le bisphénol A s'imprègne de plusieurs pour cent d'eau, en poids, calculés par rapport à ce bisphénol, et il en résulte qu'il est fondu et ainsi transformé en un état huileux. Dans cet état, ce bisphénol A huileux tend à former une couche qui lui est propre, qui se sépare de la couche aqueuse. Le bisphénol A est lavé de manière à être amené en contact intime avec l'eau pure, par exemple en agitant le mélange de bisphénol A et d'eau pure tout en maintenant la température de ce mélange dans les limites de 100°C à 105°C. Quand le lavage est terminé, on cesse d'agiter, et on maintient le mélange à la même température pendant plusieurs minutes pour provoquer le dépôt des composants du mélange. Il en résulte que celui-ci se sépare en deux couches, la couche supérieure étant la couche aqueuse et la couche inférieure une substance huileuse. La couche d'eau surnageante est alors enlevée par décantation. Après quoi, il reste du bisphénol A qui est maintenant sous forme d'huile. A ce bisphénol huileux, on ajoute un nouvel appoint d'eau pure chaude, et le mélange liquide obtenu est de nouveau soumis au traitement de lavage décrit ci-dessus. La quantité d'eau pure qui est introduite dans cette opération de lavage répété représente généralement 2 à 4 fois celle du bisphénol A, cette quantité est analogue à celle mentionnée dans le stade initial de lavage.

En introduisant l'eau pure dans ce stade de lavage répété, il est désirable d'utiliser une eau pure qui a été chauffée à l'avance à une température comprise entre 95°C et 100°C. On répète à nouveau le lavage du bisphénol A. Le nombre de fois où l'on refait cette opération de lavage est déterminé par la pureté du bisphénol A qui est employé comme matière de départ. Cependant, au cas où le bisphénol A est pratiquement pur, l'opération de lavage répétée deux fois seulement peut être suffisante. Cependant, en général, il est désirable, de refaire cette opération de lavage 4 ou 5 fois. On répète ainsi cette opération de lavage plusieurs fois jusqu'au cours final du stade de lavage dans lequel, à la fin de l'opération de lavage, le mélange liquide est refroidi tout en étant agité, et dans un état tel que l'eau et le bisphénol A soient mélangés ensemble. Quand la température du mélange liquide atteint un niveau inférieur à 100°C, le bisphénol A commence à cristalliser, et la cristallisation est complète quand la température du liquide atteint environ 95°C, et en même temps que la cristallisation s'achève, la température du liquide contenant les cristaux s'élève de nouveau de plusieurs degrés. Ces cristaux sont immédiatement séparés par filtration et ensuite séchés. Cependant, il est désirable que l'opération de filtration soit effectuée en général à environ 80°C. Le produit ainsi obtenu a un point de solidification compris entre 156,5°C et 156,9°C et a une pureté fortement accrue. De plus, en refroidissant le filtrat recueilli, on obtient une petite quantité de bisphénol A impur qui présente une coloration légèrement brunâtre. Ce bisphénol impur récupéré est plus fortement coloré que le bisphénol A qui a été utilisé initialement comme matière de départ, et aussi il a un point de solidification qui est de plusieurs degrés inférieur à celui de la matière de départ. On considère que ceci indique que les impuretés contenues dans le bisphénol initial en ont été enlevées par lavages répétés avec une eau pure chauffée.

L'exemple suivant illustre l'invention.

Dans un flacon à trois cols ayant une capacité d'un litre, et muni d'un condenseur à reflux, on introduit 600 g d'eau pure qui a été déjà maintenue à 100°C, et cette eau pure contenue dans le flacon est continuellement chauffée à une température comprise entre 100°C et 105°C tout en étant agitée. A cette eau chauffée, on ajoute 200 g de bisphénol (ayant un indice de couleur de APHA 50 à l'état fondu) ayant un point de solidification de 154,5°C. Le mélange obtenu est agité continuellement pendant une heure à 100 - 105°C. Il en résulte que le bisphénol A est complètement fondu dans le mélange, et présente un aspect huileux. A ce moment, on arrête l'agitation du liquide et on laisse le bisphénol A huileux se déposer au fond du flacon. Ensuite, on enlève la couche d'eau qui surnage par décantation. Après cela, on ajoute au bisphénol A huileux qui est contenu dans le flacon 600 g d'eau pure fraîche qui

- a été déjà chauffée à une température comprise entre 95°C et 100°C. Puis, on lave le bisphénol A huileux pour la deuxième fois de la manière qui a été décrite. A la fin de ce stade de lavage, on enlève la couche aqueuse par décantation, tout en maintenant le bisphénol A huileux dans le flacon. Le bisphénol A est lavé 5 fois au total de cette manière. A la fin du cinquième lavage, la couche aqueuse est laissée dans le flacon et le mélange liquide est refroidi peu à peu sans être agité. Quand la température du mélange liquide atteint 95°C, la cristallisation du bisphénol A commence. On sépare alors ces cristaux par filtration à 80°C. Le gâteau de cristaux contient 4,5% d'eau. En le séchant à une température comprise entre 110 et 120°C, on obtient 192 g d'un bisphénol A extrêmement pur. Le bisphénol A ainsi obtenu a une qualité dont le degré est représenté par un point de solidification de 156,7°C et un indice de couleur de APHA 20 à l'état fondu.
- 15 Bien entendu, l'invention n'est pas limitée au mode de mise en oeuvre décrit qui n'a été choisi qu'à titre d'exemple.

R E S U M E

- L'invention a pour objet un procédé de raffinage du 4,4'-dihydroxy-diphényl propane, remarquable notamment par les caractéristiques suivantes considérées séparément ou en combinaisons :

- 20 1) on effectue au moins l'un d'une série de stades de lavage, dont chacun consiste à mélanger soigneusement du 4,4'-dihydroxy-diphényl propane contenant une petite quantité d'isomères ou d'autres impuretés avec de l'eau pure, tout en maintenant le mélange obtenu à une température comprise entre 100°C et 105°C, à laisser reposer le mélange obtenu, et ensuite à enlever la couche aqueuse surnageant au-dessus de la couche huileuse de 4,4'-dihydroxy-diphényl propane, par décantation, et on refroidit au cours du stade de lavage final, le mélange chauffé d'eau et du 4,4'-dihydroxy-diphényl, tout en agitant celui-ci, 25 pour ainsi cristalliser du 4,4'-dihydroxy-diphényl propane raffiné;
- 2) à chaque stade, la quantité d'eau pure représente de 2 à 4 fois (en poids) celle de 4,4'-dihydroxy-diphényl propane;
- 3) au cours du stade de lavage final, on refroidit le mélange chauffé tout en agitant, on achève la cristallisation à une température 35 voisine de 95°C, puis on sépare les cristaux par filtration à 80 - 85°C et on les sèche.